

PCT/JP00/04215

10.07.00

日 本 国 特 許 庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

REC'D 25 AUG 2000

WIPO

PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application:

2000年 1月28日

出 願 番 号  
Application Number:

特願2000-024774

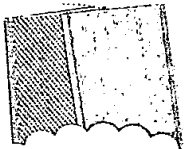
出 願 人  
Applicant (s):

日立化成工業株式会社

10/019753

PRIORITY  
DOCUMENT

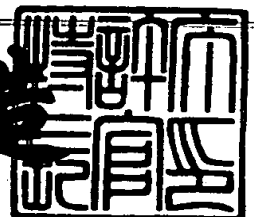
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



2000年 8月11日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3062654

【書類名】 特許願

【整理番号】 11102600

【提出日】 平成12年 1月28日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G02B 1/04  
G11B 7/24  
C08F222/40  
C08F220/10

【発明の名称】 低吸湿低複屈折樹脂組成物、これから得られる成形材、シート又はフィルム及び光学用部品

【請求項の数】 10

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市五井南海岸14番地 日立化成工業株式会社 五井工場内

【氏名】 山下 幸彦

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市五井南海岸14番地 日立化成工業株式会社 五井工場内

【氏名】 岩田 修一

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市五井南海岸14番地 日立化成工業株式会社 五井工場内

【氏名】 山中 哲郎

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市五井南海岸14番地 日立化成工業株式会社 五井工場内

【氏名】 吉田 明弘

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市五井南海岸14番地 日立化成工業株式会社

社 五井工場内

【氏名】 牛窪 恵子

【特許出願人】

【識別番号】 000004455

【氏名又は名称】 日立化成工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100071559

【弁理士】

【氏名又は名称】 若林 邦彦

【電話番号】 03-5381-2409

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 平成11年特許願第181181号

【出願日】 平成11年 6月28日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010043

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】

## 明細書

【発明の名称】 低吸湿低複屈折樹脂組成物、これから得られる成形材、シート又はフィルム及び光学用部品

### 【特許請求の範囲】

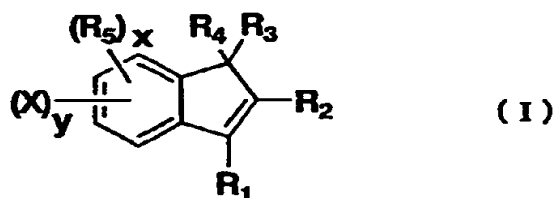
【請求項1】 下記の重合体（A）、（B）及び（C）を含む樹脂組成物。

(A) 一般式 (I) で示されるインデン又はインデン誘導体を 1 種以上含む重合体、

(B) ポリスチレン又はポリスチレン誘導体からなる重合体、

(C) スチレン又はスチレン誘導体と共重合可能な単量体からなる重合体の側鎖に、一般式(I)で示されるインデン又はインデン誘導体の少なくとも1種を含む重合体が結合した構造を有するグラフト重合体。

【化 1】



但し、一般式 (I) において、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$  及び  $R_5$  は同一であっても異なってもよく、水素原子、窒素原子、酸素原子若しくはケイ素原子を有する炭化水素基、炭素数 1～6 のアルキル基又は芳香族系炭化水素基を示す。X は水素原子、ハロゲン原子、アシル基、アルコキシ基又はニトリル基を示す。y は正の整数であり、x は 0 又は正の整数である。

【請求項 2】 重合体 (A)、(B) 及び (C) を含む樹脂組成物に、

(D) ジフェニルシリコーン、及び／又は

(E) フェノール系酸化防止剤

を添加した請求項1記載の樹脂組成物。

【請求項3】 飽和吸水率が0.4%以下で、200%延伸時の複屈折率が $-2 \times 10^{-6} \sim 2 \times 10^{-6}$ の範囲にある請求項1または2記載の樹脂組成物。

【請求項4】 重合体（A）の重量平均分子量が4,000以上である請求項1～3のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

【請求項 5】 重合体 (B) 及び重合体 (C) の重量平均分子量が 5 0, 0 0 0 以上である請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物。

【請求項 6】 重合体 (A) が、(A)、(B)、(C)、(D) 及び / 又は (E) の総量に対して 5 0 ~ 9 0 重量 % である請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物。

【請求項 7】 請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物から得られる成形材。

【請求項 8】 請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物から得られるシート。

【請求項 9】 請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物から得られるフィルム。

【請求項 1 0】 請求項 7 ~ 9 記載の成形材、シート又はフィルムを用いた光学用部品。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、低吸湿性、低複屈折性、流動性に優れ、かつ低誘電率性であり、特に加熱時の色変化が少なく、射出成形時の離型性に優れる樹脂組成物、この樹脂組成物から得られる成形材、シート又はフィルム及び光学用部品に関する。

【0 0 0 2】

【従来技術】

反応活性のある不飽和結合を有する単量体の多くは、不飽和結合を開裂し連鎖反応を生起できる触媒と適切な反応条件を選択することにより多量体を生成することができる。一般に不飽和結合を有する単量体の種類は極めて多岐にわたることから、得られる樹脂の種類も著しい。しかし、一般に高分子化合物と称する分子量 1 0, 0 0 0 以上の高分子量体を得ることができる単量体の種類は比較的少ない。例えば、エチレン、置換エチレン、プロピレン、置換プロピレン、スチレン、アルキルスチレン、アルコキシスチレン、ノルボルネン、各種アクリルエステル、ブタジエン、シクロペンタジエン、ジシクロペンタジエン、イ

ソブレン、マレイン酸無水物、マレイミド、フマル酸エステル、アリル化合物等を代表的な単量体として挙げるができる。これらの単量体又はこれらを組み合わせる多様な樹脂が合成されている。

#### 【0003】

これらの樹脂の用途は主に、比較的安価な民生機器の分野に限られており、半導体関連材料等のハイテク分野への適用は殆どない。その理由としては、耐熱性、低吸湿性、誘電率が同時に達成できていないことが挙げられる。例えば、半導体関連材料の分野では、近年の集積度の高密度化により従来の耐熱性、低吸湿性に加えて、低誘電率化が望まれている。低誘電率化を達成するためには、樹脂中の極性基量を低減することが原理的に不可欠である。現在、半導体用樹脂にはポリイミドが多く用いられているが、樹脂骨格中に多くのカルボニル基を含有するため低誘電率化に苦慮している。その対策として、フッ素を含有したモノマーを用いた研究が行われているが、十分な低誘電率化が達成できたとは言えない。また、樹脂価格が上がる、又は合成が煩雑である等の問題点もある。他の方法としては、極性基を全く含まない炭化水素からなる重合体の合成が試みられている。例えば、環状ポリオレフィンと呼ばれる一群の高分子を挙げるができる。具体的にはポリノルボルネンを水添した高分子、又はポリジシクロペンテン及びその誘導体からなる高分子を挙げるができる。これらの高分子を、極めて低い誘電率を実現できることが可能であるが、吸水率は低いものの、水の透過率が非常に高く、耐熱性が低いという問題点がある。特に水の透過率はポリオレフィンに共通した特徴であり、これを解決することは困難と考えられる。

#### 【0004】

その他の方法には、チーグラナッタ触媒、又はカミンスキー触媒を用いて合成したシンジオタクチックポリスチレンが挙げられる。この高分子はベンゼン環の主鎖に対する立体位置が交互に反対方向に位置している構造を有しており、非常に高い耐熱性を実現していると同時に、低い吸水率と水の透過性並びに誘電率も非常に低いレベルを達成することができる。しかし、この高分子は結晶性が非常に高いために基材への密着性が悪い欠点があり、あらゆる溶媒に対して溶解しないため、加工方法が限定されてしまうという問題点がある。すなわち、現在、

上記の課題を解決できる高分子は未だ開発されていない。

#### 【0005】

光学用途として光学レンズ、光導波路材等に用いられるポリマーには、アクリル系樹脂及びポリオレフィン系樹脂が挙げられる。アクリル系樹脂は優れた透明性、加工性及び低複屈折性を有する。しかし、吸湿性が高く、耐熱性が比較的低い、靱性が低いという問題点がある。これに対して、ポリオレフィン系樹脂は優れた耐熱性及び低吸湿性を有しているが、透明性と低複屈折性の面ではアクリル系樹脂に及ばない。すなわち、アクリル系樹脂にもポリオレフィン系樹脂にも一長一短があり、アクリル系樹脂とポリオレフィン系樹脂の欠点を相補う樹脂の開発が強く望まれている。

#### 【0006】

そこでアクリル系樹脂の改良として、欠点である高吸湿性及び低耐熱性を解決するために多くの検討がなされている。例えば、嵩高い置換基を有するモノマを用いることによって吸湿性と耐熱性を改善されることが、特許第2678029号公報に開示されている。この発明では確かにある程度の効果はあるものの、ポリオレフィン系樹脂の低吸湿率には及ばない。更に問題点としては、嵩高い置換基が側鎖に存在するために靱性及び強度が低下し、特に成形加工時に破損しやすくなる。これを改善する目的で、柔軟性を付与するモノマを共重合することによって靱性を付与しようとするものがあるが、耐熱性の低下は避けることができず、嵩高い置換基を導入した効果が薄れてしまう。ポリオレフィン系樹脂では、吸湿性の低さと耐熱性の高さは光学用樹脂として大きな利点であるが、近年の光学機器の高度化に伴い、高複屈折性が大きな欠点となっており、ポリオレフィン系樹脂の複屈折性を低減する試みが活発に行われている。

#### 【0007】

例えば、特開平8-110402号公報では、ポリオレフィン系樹脂の複屈折性と反対の符号の複屈折を有する樹脂又は低分子化合物を混合することによってその樹脂固有の複屈折を相殺することが開示されている。この方法では、混合する樹脂とポリオレフィン系樹脂が完全に相溶化していることが必要である。ところが、この発明ではポリオレフィン系樹脂との相溶性が不十分であり、十分な効

果が得られていない。そこで、完全相溶化することを目的として、相溶化剤を第3成分として添加する方法であるポリマーのアロイ化技術が検討されている。米国特許4373065号明細書では、両者を高い均一度で混合させるためには溶融状態又は溶液状態にしなければならないとしているが、如何なる物理的方法を用いても高い均一度で低複屈折性実用的な高分子材料を得ることは困難とされている。

## 【0008】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、低吸湿性、低複屈折性で流動性に優れ、かつ低誘電率性である樹脂組成物、これから得られる成形材、シート又はフィルム及び光学用部品を提供するものである。

## 【0009】

## 【課題を解決するための手段】

本発明は、下記の重合体（A）、（B）及び（C）を含む樹脂組成物、これから得られる成形材、シート又はフィルム及び光学用部品に関する。

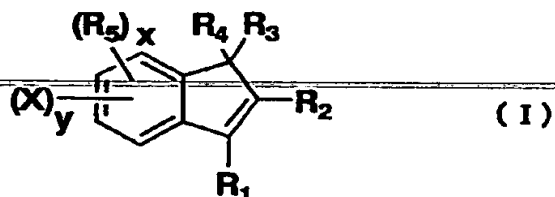
（A）一般式（I）で示されるインデン又はインデン誘導体を1種以上含む重合体、

（B）ポリスチレン又はポリスチレン誘導体からなる重合体、

（C）スチレン又はスチレン誘導体と共重合可能な単量体からなる重合体の側鎖に、一般式（I）で示されるインデン又はインデン誘導体の少なくとも1種を含む重合体が結合した構造を有するグラフト重合体。

## 【0010】

## 【化2】



但し、一般式（I）において、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 及び $R_5$ は同一であっても異なってもよく、水素原子、窒素原子、酸素原子若しくはケイ素原子を有す



る炭化水素基、炭素数1～6のアルキル基又は芳香族系炭化水素基を示す。Xは水素原子、ハロゲン原子、アシル基、アルコキシ基又はニトリル基を示す。yは正の整数であり、xは0又は正の整数である。

## 【0011】

本発明においては、重合体(A)、(B)及び(C)を含む樹脂組成物に、  
(D)ジフェニルシリコン、及び／又は  
(E)フェノール系酸化防止剤  
を添加することが好ましい。

## 【0012】

本発明においては、低吸湿性、低複屈折性の点から、飽和吸水率が0.4%以下で、200%延伸時の複屈折率が $-2 \times 10^{-6} \sim 2 \times 10^{-6}$ の範囲にあることが好ましい。

## 【0013】

本発明においては、重合体(A)の重量平均分子量が4,000以上であることが好ましい。また、重合体(B)及び重合体(C)の重量平均分子量が50,000以上であることが好ましい。

## 【0014】

本発明においては、重合体(A)が、(A)、(B)、(C)、(D)及び／又は(E)の総量に対して、50～90重量%であることが好ましい。

## 【0015】

## 【発明の実施の形態】

次に、本発明の低吸湿低複屈折樹脂組成物及びこれから得られる成形材、シート又はフィルム及び光学用部品について詳しく説明する。

## 【0016】

本発明において、一般式(I)で示されるインデンまたはインデン誘導体の少なくとも1種を含む重合体(A)の製造には、例えば、インデン、核置換メチルインデン、核置換エチルインデン、核置換プロピルインデン、核置換ブチルインデン等の核置換アルキルインデン、核置換クロロインデン、核置換プロモインデン、 $\alpha$ -メチルインデン、 $\beta$ -メチルインデンなどを用いることができるが、これ

らに制限されるものではない。これらは単独で又は2種以上を組合せて用いることができる。

【0017】

本発明において、ポリスチレンまたはポリスチレン誘導体からなる重合体（B）の製造には、例えば、スチレン、核置換アルキルスチレン、 $\alpha$ -置換アルキルスチレン、 $\beta$ -置換アルキルスチレン、核置換アルコキシスチレン、アルキルビニルエーテル、芳香族ビニルエーテル、イソブテン、ジイソブチレン等を使用することができる。核置換アルキルスチレンとしては例えば、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*o*-エチルスチレン、*m*-エチルスチレン、*p*-エチルスチレン、*o*-プロピルスチレン、*m*-プロピルスチレン、*p*-プロピルスチレン、*o*-*n*-ブチルスチレン、*m*-*n*-ブチルスチレン、*p*-*n*-ブチルスチレン、*o*-イソブチルスチレン、*m*-イソブチルスチレン、*p*-イソブチルスチレン、*o*-*t*-ブチルスチレン、*m*-*t*-ブチルスチレン、*p*-*t*-ブチルスチレン、*o*-*n*-ペンチルスチレン、*m*-*n*-ペンチルスチレン、*p*-*n*-ペンチルスチレン、*o*-2-メチルブチルスチレン、*m*-2-メチルブチルスチレン、*p*-2-メチルブチルスチレン、*o*-3-メチルブチル2スチレン、*m*-3-メチルブチルスチレン、*p*-3-メチルブチルスチレン、*o*-*t*-ブチルスチレン、*m*-*t*-ブチルスチレン、*p*-*t*-ブチルスチレン、*o*-*t*-ブチルスチレン、*m*-*t*-ブチルスチレン、*p*-*t*-ブチルスチレン、*o*-*n*-ペンチルスチレン、*m*-*n*-ペンチルスチレン、*p*-*n*-ペンチルスチレン、*o*-2-メチルブチルスチレン、*m*-2-メチルブチルスチレン、*p*-2-メチルブチルスチレン、*o*-3-メチルブチルスチレン、*m*-3-メチルブチルスチレン、*p*-3-メチルブチルスチレン、*o*-*t*-ペンチルスチレン、*m*-*t*-ペンチルスチレン、*p*-*t*-ペンチルスチレン、*o*-*n*-ヘキシルスチレン、*m*-*n*-ヘキシルスチレン、*p*-*n*-ヘキシルスチレン、*o*-2-メチルペンチルスチレン、*m*-2-メチルペンチルスチレン、*p*-2-メチルペンチルスチレン、*o*-3-メチルペンチルスチレン、*m*-3-メチルペンチルスチレン、*p*-3-メチルペンチルスチレン、*o*-1-メチルペンチルスチレン、*m*-1-メチルペンチルスチレン、*p*-1-メチルペンチルスチレン、*o*-2,2-ジメチルブチルスチレン、*m*-2,2-ジメチルブチルスチレン、*p*-2,2-ジメチルブチルスチレン、*o*-2,3-ジメチルブチルスチレン、*m*-2,3-ジメチルブチルスチレン、*p*-2,3-ジメチルブチルスチレン、*o*-

2,4-ジメチルブチルスチレン、*m*-2,4-ジメチルブチルスチレン、*p*-2,4-ジメチルブチルスチレン、*o*-3,3-ジメチルブチルスチレン、*m*-3,3-ジメチルブチルスチレン、*p*-3,3-ジメチルブチルスチレン、*o*-3,4-ジメチルブチルスチレン、*m*-3,4-ジメチルブチルスチレン、*p*-3,4-ジメチルブチルスチレン、*o*-4,4-ジメチルブチルスチレン、*m*-4,4-ジメチルブチルスチレン、*p*-4,4-ジメチルブチルスチレン、*o*-2-エチルブチルスチレン、*m*-2-エチルブチルスチレン、*p*-2-エチルブチルスチレン、*o*-1-エチルブチルスチレン、*m*-1-エチルブチルスチレン、*p*-1-エチルブチルスチレン、*o*-シクロヘキシルスチレン、*m*-シクロヘキシルスチレン、*p*-シクロヘキシルスチレン、*o*-シクロヘキシルスチレン、*m*-シクロヘキシルスチレン、*p*-シクロヘキシルスチレン等を用いることができるが、これらに制限されるものではない。これらは単独で又は2種以上を組合せて用いることができる。

## 【0018】

本発明において、スチレン又はスチレン誘導体と共重合可能な単量体からなる重合体(C)の製造には、例えば、核置換芳香族スチレン、核置換アルキルスチレン、 $\alpha$ -置換アルキルスチレン、 $\beta$ -置換アルキルスチレン、核置換アルコキシスチレン、アルキルビニルエーテル、芳香族ビニルエーテル、イソブテン、ジイソブチレン等を用いることができる。核置換アルキルスチレンとしては例えば、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*o*-エチルスチレン、*m*-エチルスチレン、*p*-エチルスチレン、*o*-プロピルスチレン、*m*-プロピルスチレン、*p*-プロピルスチレン、*o*-*n*-ブチルスチレン、*m*-*n*-ブチルスチレン、*p*-*n*-ブチルスチレン、*o*-イソブチルスチレン、*m*-イソブチルスチレン、*p*-イソブチルスチレン、*o*-*t*-ブチルスチレン、*m*-*t*-ブチルスチレン、*p*-*t*-ブチルスチレン、*o*-*n*-ペンチルスチレン、*m*-*n*-ペンチルスチレン、*p*-*n*-ペンチルスチレン、*o*-2-メチルブチルスチレン、*m*-2-メチルブチルスチレン、*p*-2-メチルブチルスチレン、*o*-3-メチルブチルスチレン、*m*-3-メチルブチルスチレン、*p*-3-メチルブチルスチレン、*o*-*t*-ブチルスチレン、*m*-*t*-ブチルスチレン、*p*-*t*-ブチルスチレン、*o*-*n*-ペンチルスチレン、*m*-*n*-ペンチルスチレン、*p*-*n*-ペンチルスチレン、*o*-2-メチルブチルスチレン、*m*-2-メチルブチルスチレン、*p*-2-メチルブチルスチレン

、o- 3-メチルブチルスチレン、m- 3-メチルブチルスチレン、p- 3-メチルブチルスチレン、o- t-ペンチルスチレン、m- t-ペンチルスチレン、p- t-ペンチルスチレン、o- n-ヘキシルスチレン、m- n-ヘキシルスチレン、p- n-ヘキシルスチレン、o- 2-メチルペンチルスチレン、m- 2-メチルペンチルスチレン、p-2-メチルペンチルスチレン、o- 3-メチルペンチルスチレン、m- 3-メチルペンチルスチレン、p-3-メチルペンチルスチレン、o- 1-メチルペンチルスチレン、m-1-メチルペンチルスチレン、p-1-メチルペンチルスチレン、o-2,2-ジメチルブチルスチレン、m-2,2-ジメチルブチルスチレン、p-2,2-ジメチルブチルスチレン、o-2,3-ジメチルブチルスチレン、m-2,3-ジメチルブチルスチレン、p-2,3-ジメチルブチルスチレン、o-2,4-ジメチルブチルスチレン、m-2,4-ジメチルブチルスチレン、p-2,4-ジメチルブチルスチレン、o-3,3-ジメチルブチルスチレン、m-3,3-ジメチルブチルスチレン、p-3,3-ジメチルブチルスチレン、o-3,4-ジメチルブチルスチレン、m-3,4-ジメチルブチルスチレン、p-3,4-ジメチルブチルスチレン、o-4,4-ジメチルブチルスチレン、m-4,4-ジメチルブチルスチレン、p-4,4-ジメチルブチルスチレン、o-2-エチルブチルスチレン、m-2-エチルブチルスチレン、p-2-エチルブチルスチレン、o-1-エチルブチルスチレン、m-1-エチルブチルスチレン、p-1-エチルブチルスチレン、o-シクロヘキシルスチレン、m-シクロヘキシルスチレン、p-シクロヘキシルスチレン、o-シクロヘキシルスチレン、m-シクロヘキシルスチレン、p-シクロヘキシルスチレン、p-クロロメチルスチレン、m-クロロメチルスチレン、o-クロロメチルスチレン、p-クロロエチルスチレン、m-クロロエチルスチレン、o-クロロエチルスチレン等を用いることができるが、これらに制限されるものではない。これらは単独で又は2種以上を組合せて用いることができる。

## 【0019】

上記の核置換芳香族スチレンとしては、例えば、o-フェニルスチレン、m-フェニルスチレン、p-フェニルスチレン等を用いることができる。また、 $\alpha$ -置換アルキルスチレンとしては、例えば、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $\alpha$ -エチルスチレン、 $\alpha$ -プロピルスチレン、 $\alpha$ -n-ブチルスチレン、 $\alpha$ -イソブチルスチレン、 $\alpha$ -t-ブチルスチレン、 $\alpha$ -n-ペンチルスチレン、 $\alpha$ -2-メチルブチルスチレン、 $\alpha$ -3-メ

チルブチル2スチレン、 $\alpha$ -t-ブチルスチレン、 $\alpha$ -t-ブチルスチレン、 $\alpha$ -n-ペンチルスチレン、 $\alpha$ -2-メチルブチルスチレン、 $\alpha$ -3-メチルブチルスチレン、 $\alpha$ -t-ペンチルスチレン、 $\alpha$ -n-ヘキシルスチレン、 $\alpha$ -2-メチルペンチルスチレン、 $\alpha$ -3-メチルペンチルスチレン、 $\alpha$ -1-メチルペンチルスチレン、 $\alpha$ -2,2-ジメチルブチルスチレン、 $\alpha$ -2,3-ジメチルブチルスチレン、 $\alpha$ -2,4-ジメチルブチルスチレン、 $\alpha$ -3,3-ジメチルブチルスチレン、 $\alpha$ -3,4-ジメチルブチルスチレン、 $\alpha$ -4,4-ジメチルブチルスチレン、 $\alpha$ -2-エチルブチルスチレン、 $\alpha$ -1-エチルブチルスチレン、 $\alpha$ -シクロヘキシルスチレン、 $\alpha$ -シクロヘキシルスチレン等を用いることができるが、これらに制限されるものではない。これらは単独で又は2種以上を組合せて用いることができる。

## 【0020】

上記の核置換アルコキシスチレンとしては、例えば、o-メトキシスチレン、m-メトキシスチレン、p-メトキシスチレン、o-エトキシスチレン、m-エトキシスチレン、p-エトキシスチレン、o-プロポキシスチレン、m-プロポキシスチレン、p-プロポキシスチレン、o-n-ブトキシスチレン、m-n-ブトキシスチレン、p-n-ブトキシスチレン、o-イソブトキシスチレン、m-イソブトキシスチレン、p-イソブトキシスチレン、o-t-ブトキシスチレン、m-t-ブトキシスチレン、p-t-ブトキシスチレン、o-n-ペントキシスチレン、m-n-ペントキシスチレン、p-n-ペントキシスチレン、o-2-メチルブトキシスチレン、m-2-メチルブトキシスチレン、p-2-メチルブトキシスチレン、o-3-メチルブトキシ2スチレン、m-3-メチルブトキシスチレン、p-3-メチルブトキシスチレン、o-t-ブトキシスチレン、m-t-ブトキシスチレン、p-t-ブトキシスチレン、o-t-ブトキシスチレン、m-t-ブトキシスチレン、p-t-ブトキシスチレン、o-n-ペントキシスチレン、m-n-ペントキシスチレン、p-n-ペントキシスチレン、o-2-メチルブトキシスチレン、m-2-メチルブトキシスチレン、p-2-メチルブトキシスチレン、o-3-メチルブトキシスチレン、m-3-メチルブトキシスチレン、p-3-メチルブトキシスチレン、o-t-ペントキシスチレン、m-t-ペントキシスチレン、p-t-ペントキシスチレン、o-n-ヘキソキシスチレン、m-n-ヘキソキシスチレン、p-n-ヘキソキシスチレン、o-2-メチルペントキシスチレン、m-2-メチルペントキシスチレン

、p-2-メチルペントキシスチレン、o-3-メチルペントキシスチレン、m-3-メチルペントキシスチレン、p-3-メチルペントキシスチレン、o-1-メチルペントキシスチレン、m-1-メチルペントキシスチレン、p-1-メチルペントキシスチレン、o-2,2-ジメチルブトキシスチレン、m-2,2-ジメチルブトキシスチレン、p-2,2-ジメチルブトキシスチレン、o-2,3-ジメチルブトキシスチレン、m-2,3-ジメチルブトキシスチレン、p-2,3-ジメチルブトキシスチレン、o-2,4-ジメチルブトキシスチレン、m-2,4-ジメチルブトキシスチレン、p-2,4-ジメチルブトキシスチレン、o-3,3-ジメチルブトキシスチレン、m-3,3-ジメチルブトキシスチレン、p-3,3-ジメチルブトキシスチレン、o-3,4-ジメチルブトキシスチレン、m-3,4-ジメチルブトキシスチレン、p-3,4-ジメチルブトキシスチレン、o-4,4-ジメチルブトキシスチレン、m-4,4-ジメチルブトキシスチレン、p-4,4-ジメチルブトキシスチレン、o-2-エチルブトキシスチレン、m-2-エチルブトキシスチレン、p-2-エチルブトキシスチレン、o-1-エチルブトキシスチレン、m-1-エチルブトキシスチレン、p-1-エチルブトキシスチレン、o-シクロヘキソキシスチレン、m-シクロヘキソキシスチレン、p-シクロヘキソキシスチレン、o-シクロヘキソキシスチレン、m-シクロヘキソキシスチレン、p-シクロヘキソキシスチレン、o-フェノキシスチレン、m-フェノキシスチレン、p-フェノキシスチレン等を用いることができるが、これらに制限されるものではない。これらは単独で又は2種以上を組合せて用いることができる。

## 【0021】

上記のアルキルビニルエーテルのアルキル基には特に制限はなく、例えばメチル、エチル、プロピル、n-ブチル、イソブチル、t-ブチル、n-ペンチル、2-メチルブチル、3-メチルブチル、t-ペンチル、n-ヘキシル、2-メチルペンチル、3-メチルペンチル、4-メチルペンチル、1-メチルペンチル、2,2-ジメチルブチル、2,3-ジメチルブチル、2,4-ジメチルブチル、3,3-ジメチルブチル、3,4-ジメチルブチル、4,4-ジメチルブチル、2-エチルブチル、1-エチルブチル、シクロヘキシル等のアルキル基を有するアルキルビニルエーテルを挙げることができるが、これらに制限されるものではない。これらは単独で又は2種以上を組合せて用いることができる。また芳香族ビニルエーテルとしては、例えば、フェニルビニルエー

テルを挙げることができる。

#### 【0022】

本発明におけるジフェニルシリコーン (D) の添加量は特に制限はないが、樹脂組成物に対して0.01～1.0重量%の範囲で用いるのが好ましく、0.05～0.8重量%の範囲で用いるのがより好ましい。ジフェニルシリコーン (D) の添加量が0.01重量%未満であると、射出成形時の金型からの離型性が低下する傾向があり、また1.0重量%を越えると、耐熱性が低下する傾向がある。

#### 【0023】

本発明におけるフェノール系酸化防止剤 (E) としては、例えば、ジブチルヒドロキシトルエン、アルキル化フェノール、4,4'-チオビス (6-*t*-ブチル-3-メチルフェノール)、4,4'-ブチリデンビス (6-*t*-ブチル-3-メチルフェノール)、2,2''-メチレンビス (4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2,2''-メチレンビス (4-エチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-エチルフェノール、1,1,-トリス (2-メチル-4-ヒドロキシ-5-*t*-ブチルフェニル) ブタン、*n*-オクタデシル-3- (4-ヒドロキシ3,5-*t*-ジブチルフェニル) プロピオネート、テトラキス (メチレン-3- (3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート) メタン、ジラウリルチオジプロピオネート、ジステアリルチオジプロピオネート、ジミリスチルチオジプロピオネート等を用いることができるが、これらに制限されるものではない。これらは単独で又は2種以上を組合せて用いることができる。

#### 【0024】

本発明におけるフェノール系酸化防止剤 (E) の添加量は、特に制限はないが、樹脂組成物に対して0.1～3.0重量%の範囲で用いるのが好ましく、0.5～2.0重量%の範囲で用いるのがより好ましい。フェノール系酸化防止剤 (E) の添加量が0.1重量%未満であると、色相の変化を抑制する効果が少ない傾向があり、また3.0重量%を越えると樹脂の透明性及び耐熱性が低下する傾向がある。

## 【 0 0 2 5 】

本発明における重合体 (A)、(B)、(C)、(D) 及び/又は (E) の混合方法には特に制限はないが、各重合体 ((A)、(B)、(C))、ジフェニルシリコーン (D) 及び/又はフェノール系酸化防止剤 (E) を所定量を秤取し、これらを溶融混練することができ、また各々の重合体、ジフェニルシリコーン及び/又はフェノール系酸化防止剤をトルエン等の有機溶媒に溶解した後、有機溶媒を除去して行なうことができる。

## 【 0 0 2 6 】

本発明においては、重合体 (A) の重量平均分子量が 4, 0 0 0 以上であることが好ましく、8, 0 0 0 以上であることがより好ましい。重合体 (A) の分子量が 4, 0 0 0 未満であると、耐熱性が低下する傾向がある。また、重合体 (B) 及び重合体 (C) の重量平均分子量が 5 0, 0 0 0 以上であることが好ましく、1 0 0, 0 0 0 以上であることがより好ましい。重合体 (B) 及び重合体 (C) の重量平均分子量が 5 0, 0 0 0 未満であると成形品の強度が低下する傾向がある。

## 【 0 0 2 7 】

本発明においては、重合体 (A) が、(A)、(B)、(C)、(D) 及び/又は (E) の総量に対して 5 0 ~ 9 0 重量%であることが好ましく、6 0 ~ 8 5 重量%であることがより好ましい。重合体 (A) が、(A)、(B)、(C)、(D) 及び/又は (E) の総量に対して 5 0 重量%未満、又は 9 0 重量%を越えると複屈折率の絶対値が増大する傾向がある。

## 【 0 0 2 8 】

本発明における樹脂の製造方法には特に制限はなく、例えば、カチオン重合、アニオン重合、ラジカル重合、リビングラジカル重合等によって製造することができる。カチオン重合に用いる触媒には特に制限はなく、例えば、塩化アルミニウム、塩化鉄、塩化錫、塩化亜鉛、塩化ストロンチウム、塩化スカンジウム等のルイス酸、硫酸、パラトルエンスルホン酸、塩酸、硝酸等のプロトン酸、塩化アルキルアルミニウム、活性白土等を用いることができる。アニオン重合に用いる触媒には特に制限はなく、例えば、ブチルリチウム等を用いることができる。ラ



ジカル重合に用いる触媒には特に制限はなく、例えば、ベンゾイルパーオキシド、ラウリルパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド等の過酸化物を用いることができる。リビングラジカル重合に用いる触媒には特に制限はなく、例えば、ベンゾイルパーオキシドとニトロキシド化合物の併用系、Ru錯体／アルコキシアルミニウム併用系等を用いることができる。上記の触媒は、特に制限されるものではなく、単独で又は2種以上を組合せて用いることができる。重合方法は溶液重合、懸濁重合、塊状重合等で合成することができるが、溶液重合が好ましい。

## 【0029】

溶媒には特に制限はなく、例えば、クロロメタン、ジクロロメタン、トリクロロメタン、テトラクロロメタン、クロロエタン、ジクロロエタン、トリクロロエタン、テトラクロロエタン、クロロエチレン、ジクロロエチレン、ニトロベンゼン、ジニトロベンゼン、トリニトロベンゼン、メチルベンゼン、ジメチルベンゼン、トリメチルベンゼン、エチルベンゼン、ジエチルベンゼン、トリエチルベンゼン等のアルキルベンゼン類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、MMA、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類を挙げることができるが、これらに制限されるものではない。これらは単独で又は2種以上を組合せて用いることができる。

## 【0030】

本発明における重合温度は、 $-100 \sim 180^{\circ}\text{C}$ の範囲で行うことが好ましい。 $-100^{\circ}\text{C}$ 未満で重合反応を行うと、反応性が低下し、十分な高分子量体を得ることが難しい傾向があり、また $180^{\circ}\text{C}$ を超えると、成長末端の反応性が高すぎるため、連鎖移動反応がおこるために高分子量体を得られにくくなる傾向がある。

## 【0031】

本発明において、スチレン又はスチレン誘導体と共重合可能な単量体からなる重合体の側鎖に、一般式(I)で示されるインデン又はインデン誘導体の少なくとも1種を含む重合体が結合した構造を有するグラフト重合体(C)の製造法としては、例えば、予めポリスチレン又はポリスチレン誘導体からなる重合体(B

）及びスチレン又はスチレン誘導体とp-クロロメチルスチレン等の共重合可能な単量体からなる重合体をラジカル重合により製造しておき、この重合体をトルエンに溶解し、更に一般式（I）で示されるインデン又はインデン誘導体を溶解した後、触媒として塩化錫、塩化アルミ等のルイス酸、助触媒として2,6-ビス（t-ブチル）ピリジン等を添加してカチオン重合することが挙げられる。

## 【0032】

本発明になる樹脂組成物は、成形材、シート又はフィルムに加工することができ、低誘電率、低吸水性、高耐熱性等の特性を満足できる半導体関連材料または光学用材料、更には、塗料、感光性材料、接着剤、汚水処理剤、重金属捕集剤、イオン交換樹脂、帯電防止剤、酸化防止剤、防曇剤、防錆剤、防染剤、殺菌剤、防虫剤、医用材料、凝集剤、界面活性剤、潤滑剤、固体燃料用バインダー、導電処理剤等への適用が可能である。

## 【0033】

本発明になる樹脂組成物を用いた光学用部品としては、CD用ピックアップレンズ、DVD用ピックアップレンズ、Fax用レンズ、LBP用レンズ、オリゴンミラー、プリズム等が挙げられる。

## 【0034】

## 【実施例】

次に実施例により本発明を説明するが、本発明はこれらにより制限されるものではない。

## 【0035】

## 実施例1

インデン10.0g及びニトロベンゼン30.0gを100mlのフラスコ内に投入し、0℃で $\text{FeCl}_3$  0.05gを添加し、12時間反応させた。その後、この反応混合液にメタフル0.05gを添加した後、攪拌し均一溶液を得た。得られた均一溶液を100gのメタノール中に徐々に添加し、白色沈殿9.7gを得た。この白色沈殿を減圧下に乾燥し重合体（A）を得た。この重合体の重量平均分子量は7,500であった。

## 【0036】

スチレン20.0g、ベンゾイルパーオキサイド0.1gを100mlのフラスコ内に投入し、攪拌して溶解した後、蒸留水60g、磷酸カルシウムを単量体混合物に対して0.01g添加し、70℃で、攪拌しながら12時間反応させた。得られた粒子状の重合体を単離し塩酸で洗浄した後、50℃にて約2時間乾燥して、重合体(B)を得た。この重合体の重量平均分子量は200,000であった。

## 【0037】

予め、スチレン18.0g、p-クロロメチルスチレン2.0g、ベンゾイルパーオキサイド0.1gを100mlのフラスコ内に投入し、攪拌して溶解した後、蒸留水60g、磷酸カルシウム0.01gを添加し、70℃で、攪拌しながら12時間反応させた。その後、粒子状の重合体を単離し塩酸で洗浄した後、50℃で約2時間乾燥した。得られた粒子状重合体6.0gをトルエン30gに溶解し、更に、インデン4.0gを加え、均一になるまで攪拌した。その後、25℃で、2,6-ビス(t-ブチル)ピリジン0.003gを加え溶解した後、塩化錫0.03gを添加して24時間放置し、グラフト重合体(C)を得た。得られた反応混合液にメタノール0.05gを添加した後、この反応混合液を約10倍量のメタノール中に投入し、生成した重合体を単離した。この重合体を40℃で6時間乾燥し、重合体(C)9.8gを得た。この重合体の重量平均分子量は210,000であった。

## 【0038】

重合体(A)5.5g、重合体(B)3.5g及び重合体(C)1.0gをトルエン20gに溶解させ、約300gのメタノールに添加して固体を析出させた。この固体を40℃で6時間乾燥させ、目的の樹脂組成物の白色沈殿を得た。

---

この樹脂組成物を溶融プレスすることによって厚さ2mmの成形品を作製し、試験片とした。

## 【0039】

得られた試験片について、以下の測定方法で特性を評価した。結果を表1に示す。

(1) 重量平均分子量

合成した重合体の重量平均分子量は、テトラヒドロフラン溶液を用いたGPC測定により求めた。表1中の分子量はその重量平均分子量を示す。

(2) 流動性 (MI)

樹脂組成物の流動性は、220℃、荷重5kgfでのメルトフローレートを測定した。

(3) 飽和吸水率 (%)

飽和吸水率は、70℃の温水中に試験片を浸漬し、吸水率が飽和に達した時点の吸水率を測定した。表1中の吸水率はその飽和吸水率を示す。

(4) 耐熱性 (Tg)

耐熱性の測定は、DSC (示差走査熱量測定装置) によって、ガラス転移温度を測定して評価した。DSCの測定は、昇温速度10℃/minの条件で行った。

(5) 比誘電率

ヒューレッドパッカード社製 プレジジョンLCRメータ 4284A型を用いて、20KV、1KHz、25℃の条件で測定した。

(6) 曲げ強度 (MPa)

試験片の曲げ強度は、島津製作所製 AGS-1000Gを用いて行った。試験は室温で、テストスピード0.5mm/min、スパン 20mm、試験片幅10mmの条件で行った。

(7) 透過率 (%)

サンプルの透過率は、日本分光製V-570を用いて、25℃で測定した。測定波長は400～800nmの範囲で測定した透過率を全光線透過率とした。

(8) 複屈折 (nm)

得られた成形品をそのガラス転移温度より5℃低い温度で200%延伸したものの複屈折を測定した。測定機器は、島津製作所製エリプソメータAEP-100型を用いて、25℃で測定した。レーザ光波長は632.8nmで行った。

(9) 色相変化

樹脂を射出成形機中に250℃で30分間滞留した後、射出成形し、得られた成形品の色相変化を分光色差計 (サカタインク社製マクベスcolor-eye7000A) を用いて評価した。

## (10) 離型性

射出成形時の離型性は、樹脂組成物を射出成形し、金型から離型した際の成形品の表面状態及び破損の有無を目視で確認した。

## 【0040】

## 実施例2

インデン10.0g及びニトロベンゼン30.0gを100mlのフラスコ内に投入し、0℃で $\text{FeCl}_3$ 0.05gを添加し、12時間反応させた。その後、この反応混合液にメタノール0.05gを添加した後、攪拌し均一溶液を得た。得られた均一溶液を100gのメタノール中に徐々に添加し、白色沈殿9.7gを得た。この白色沈殿を減圧下に乾燥し重合体(A)を得た。この重合体の重量平均分子量は7500であった。

## 【0041】

スチレン20.0g、ベンゾイルパーオキサイド0.1gを100mlフラスコ内に投入し、攪拌して溶解した後、蒸留水60g、磷酸カルシウムを単量体混合物に対して0.01g添加し、70℃で、攪拌しながら12時間反応させた。得られた粒子状の重合体を単離し塩酸で洗浄した後、50℃で約2時間乾燥して、重合体(B)を得た。この重合体の重量平均分子量は20,000であった。

## 【0042】

予め、スチレン18.0g、p-クロロメチルスチレン2.0g、ベンゾイルパーオキサイド0.1gを100mlのフラスコ内に投入し、攪拌して溶解した後、蒸留水60g、磷酸カルシウムを単量体混合物に対して0.01g添加し、70℃で、攪拌しながら12時間反応させた。所定時間反応させた後、粒子状の重合体を単離し塩酸で洗浄した後、50℃で約2時間乾燥した。得られた粒子状重合体の6.0gをトルエン30gに溶解し、更に、インデン4.0gを加え、均一になるまで攪拌した。その後、25℃で、2,6-ビス(tert-ブチル)ピリジン0.003gを加え溶解した後、塩化錫0.03gを添加し24時間放置し、グラフト重合体を得た。反応混合液にメタノール0.05gを添加した後、この反応混合液を約10倍量のメタノール中に投入し、生成した重合体を単離した。この重合体を40℃で6時間乾燥し、重合体(C)9.8gを得た。この重合体の重量平

均分子量は210000であった。

【0043】

重合体(A) 5.5 g、重合体(B) 3.5 g、重合体(C) 1.0 g及び粘度500CSのジフェニルシリコン(信越化学製) 0.01 gとn-オクタデシル-3-(4-ヒドロキシ3,5-t-ジブチルフェニル)プロピオネート0.05 gをトルエン20 gに溶解させ、約300 gのメタノールに添加して固体を析出させた。この固体を40℃で6時間乾燥させ、目的の樹脂混合物の白色沈殿を得た。この樹脂混合物を溶融プレスすることによって厚さ2 mmの成形品を作製し、試験片とした。

【0044】

比較例1

インデン10.0 g及びニトロベンゼン30.0 gを100 mlのフラスコ内に投入し、0℃で $\text{FeCl}_3$  0.05 gを添加し、12時間反応させた。その後、この反応混合液にメタノール0.05 gを添加した後、攪拌し均一溶液を得た。得られた均一溶液を100 gのメタノール中に徐々に添加し、白色沈殿9.7 gを得た。この白色沈殿を減圧下に乾燥し重合体(A)を得た。この重合体の重量平均分子量は7,500であった。

【0045】

スチレン20.0 g、ベンゾイルパーオキサイド0.1 gを100 mlのフラスコ内に投入し、攪拌して溶解した後、蒸留水60 g、燐酸カルシウムを単量体混合物に対して0.01 g添加し、70℃で、攪拌しながら12時間反応させた。得られた粒子状の重合体を単離し塩酸で洗浄した後、50℃で約2時間乾燥して、重合体(B)を得た。この重合体の重量平均分子量は200,000であった。

【0046】

重合体(A) 6.0 g、重合体(B) 4.0 gをトルエン20 gに溶解させ、約300 gのメタノールに添加して固体を析出させた。この固体を40℃で6時間乾燥させ、樹脂混合物の白色沈殿を得た。この樹脂混合物を溶融プレスすることによって厚さ2 mmの成形品を作製し、試験片とした。得られた試験片を実施例

1と同様の方法で評価した結果を表2に示す。

【0047】

【表1】

表1

項目	単位	実施例1			実施例2		
		重合体 A	重合体 B	重合体 C	重合体 A	重合体 B	重合体 C
混合比	重量%	55	35	10	55	35	10
分子量(Mw)	g/mol	7500	20000	210000	7500	20000	210000
流動性(MI)	g/10分	18			18		
吸水率	%	0.09			0.09		
耐熱性(Tg)	°C	147			147		
比誘電率	—	2.3			2.3		
曲げ強度	MPa	80			80		
透過率	%	85			85		
複屈折	—	$1.0 \times 10^{-6}$			$1. \times 10^{-6}$		
色相変化	—	0.35			0.12		

【0048】

【表2】

表2

項目	単位	比較例1		
		重合体 A	重合体 B	重合体 C
混合比	重量%	60	40	0
分子量(Mw)	g/mol	7500	200000	210000
流動性(MI)	g/10 分	17		
吸水率	%	0.10		
耐熱性(Tg)	℃	142		
比誘電率	—	2.3		
曲げ強度	MPa	75		
透過率	%	55		
複屈折	—	測定不能		
色相変化	—	0.35		

【0049】

【発明の効果】

本発明により、低吸湿性、低複屈折性で流動性に優れ、かつ低誘電率性であり、特に加熱時の色変化が少なく、射出成形時の離型性に優れる樹脂組成物、これから得られる成形材、シート又はフィルム及び光学用部品が提供される。



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 低吸湿性、低複屈折性で流動性に優れ、かつ低誘電率性であり、特に加熱時の色変化が少なく、射出成形時の離型性に優れる樹脂組成物、これから得られる成形材、シートまたはフィルム及び光学用部品を提供すること。

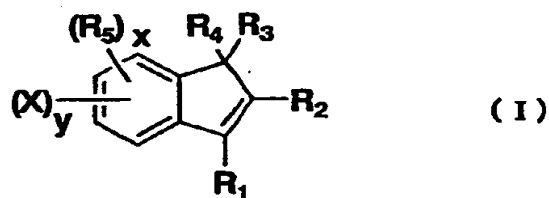
【解決手段】 下記の重合体 (A)、(B) 及び (C) を含む樹脂組成物、これから得られる成形材、シートまたはフィルム及び光学用部品。

(A) 一般式 (I) で示されるインデン又はインデン誘導体を 1 種以上含む重合体、

(B) ポリスチレン又はポリスチレン誘導体からなる重合体、

(C) スチレン又はスチレン誘導体と共重合可能な単量体からなる重合体の側鎖に、一般式 (I) で示されるインデン又はインデン誘導体の少なくとも 1 種を含む重合体が結合した構造を有するグラフト重合体。

【化 1】



但し、一般式 (I) において、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$  及び  $R_5$  は同一であっても異なってもよく、水素原子、窒素原子、酸素原子若しくはケイ素原子を有する炭化水素基、炭素数 1～6 のアルキル基又は芳香族系炭化水素基を示す。X は水素原子、ハロゲン原子、アシル基、アルコキシ基又はニトリル基を示す。y は正の整数であり、x は 0 又は正の整数である。

【選択図】 なし

【書類名】 手続補正書  
【提出日】 平成12年 1月31日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【事件の表示】  
    【出願日】 平成12年 1月28日提出の特許願  
    【整理番号】 11102600  
【補正をする者】  
    【識別番号】 000004455  
    【氏名又は名称】 日立化成工業株式会社  
【代理人】  
    【識別番号】 100071559  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 若林 邦彦  
    【電話番号】 03-5381-2409  
【手続補正 1】  
    【補正対象書類名】 特許願  
    【補正対象項目名】 提出物件の目録  
    【補正方法】 追加  
    【補正の内容】  
        【提出物件の目録】  
        【包括委任状番号】 9701905

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004455]

1. 変更年月日 1993年 7月27日  
[変更理由] 住所変更  
住 所 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号  
氏 名 日立化成工業株式会社

**THIS PAGE BLANK (uspto)**